

10/537376
PCT/JP03/15512

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

04.12.03

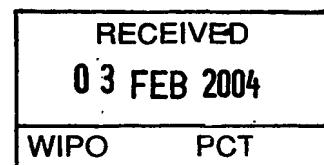
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月 4日

出願番号
Application Number: 特願 2002-352137
[ST. 10/C]: [JP 2002-352137]

出願人
Applicant(s): 丸尾カルシウム株式会社

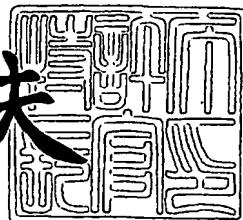


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月 15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特 2003-3111872

【書類名】 特許願
【整理番号】 02Z04-1001
【提出日】 平成14年12月 4日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08K 3/32
C01B 25/32
C08L101/00
A23L 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県明石市魚住町西岡 1455番地 丸尾カルシウム
株式会社内

【氏名】 笠原 英充

【特許出願人】

【識別番号】 390008442

【氏名又は名称】 丸尾カルシウム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076820

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊丹 健次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012623

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リン酸カルシウム系微粒化合物、その製造方法、及び該化合物を含有してなる組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の式(a)～(d)を満足することを特徴とするリン酸カルシウム系微粒化合物。

- (a) $30 \leq S_w \leq 300$ (m^2/g)
- (b) $1 \leq T_g \leq 30$ (mg/g)
- (c) $0.005 \leq D_{x50} \leq 0.5$ (μm)
- (d) $1.5 \leq D_{x50}/\sigma_x \leq 15$

但し、

S_w : 窒素吸着法による BET比表面積 (m^2/g)

T_g : $250 \sim 500^\circ C$ における炭酸カルシウム 1 g当たりの熱減量 (mg/g)

D_{x50} : 透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、算出した大きな粒子側から起算した累計 50 %のときの平均直径 (μm)

σ_x : 標準偏差 $\{ln(D_{x16}/D_{x50})\}$

D_{x16} : 透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、算出した大きな粒子径側から起算した累計 84 %のときの平均直径 (μm)

【請求項2】 下記の式(e)～(f)を満足することを特徴とする請求項1記載のリン酸カルシウム系微粒化合物。

- (e) $1 \leq \alpha \leq 5$ 但し、 $\alpha = D_{xs50}/D_{x50}$
- (f) $0 \leq \beta \leq 3$ 但し、 $\beta = (D_{xs90} - D_{xs10})/D_{xs50}$

但し、

α : 分散係数

D_{xs50} : レーザー回折式 (島津製作所社製: SALD-2000) における粒度分布において、大きな粒子側から起算した重量累計 50 %平均粒子径 (μm)

β : シャープネス

D_{x s 90}：レーザー回折式（島津製作所社製：SALD-2000）における粒度分布において、大きな粒子側から起算した重量累計 10 % のときの粒子径 (μm)

D_{x s 10}：レーザー回折式（島津製作所社製：SALD-2000）における粒度分布において、大きな粒子径側から起算した重量累計 90 % のときの粒子径 (μm)

【請求項 3】 リン酸カルシウム系微粒化合物の結晶形態が、ハイドロキシアパタイトを主成分とすることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のリン酸カルシウム系微粒化合物。

【請求項 4】 カルシウム化合物と水溶性リン酸化合物とを、pH 5 ~ 12 の範囲で反応させてリン酸カルシウム化合物を合成し、5 ~ 1440 分間熟成を行った後、さらに 95 ~ 180 °C で加熱処理することを特徴とするリン酸カルシウム系微粒化合物の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリン酸カルシウム系微粒化合物が樹脂に添加されてなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 6】 樹脂がフィルム用樹脂であることを特徴とする請求項 5 記載の樹脂組成物。

【請求項 7】 樹脂が製紙用樹脂であることを特徴とする請求項 5 記載の樹脂組成物。

【請求項 8】 請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリン酸カルシウム系微粒化合物が食品に添加されてなることを特徴とする食品組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、粒子の分散性や熱安定性に優れたリン酸カルシウム系微粒化合物、その製造方法、及び該化合物を含有してなる組成物に関する。

本発明で得られる新規なリン酸カルシウム系微粒化合物は、合成樹脂用プロッキング防止剤、インク用体质顔料、塗料用顔料、化粧料、セラミックス原料、歯科用歯磨剤、ガラス研磨剤、製紙、触媒、医薬、食品用（栄養補給剤）等の各分

野に有用である。また、各種の用途を複合させることにより、更に新規な用途展開が期待される。

【0002】

【従来の技術】

従来のリン酸カルシウム系化合物としては、リン酸二水素カルシウム（第一リン酸カルシウム）、リン酸一水素カルシウム（第二リン酸カルシウム）、リン酸三カルシウム（第三リン酸カルシウム）、ハイドロキシアパタイト等の無機リン酸カルシウムが挙げられる。これらは主に食品添加物、歯科用歯磨剤、懸濁重合用分散剤、生体材料等に使用されているが、高度な粒子径の制御等はなされておらず、例えば粒子の均一性や分散性が求められる合成樹脂フィルム用ブロッキング防止剤やインクジェット塗層顔料などの高度な分野においては、満足に使用することができないのが現状である。

【0003】

前記要望に対して、例えば、花弁状を有する球状リン酸カルシウムは、粒子の均一性や分散性が高く、合成樹脂フィルム用ブロッキング防止剤用添加剤やインクジェット塗層顔料としてとして有効であることが開示されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、多孔質構造であるため熱安定性の面で必ずしも満足できず、また該粒子を添加した樹脂フィルムは黄変劣化やボイド促進による粒子の脱落問題が残されている。また、該樹脂フィルムの用途である磁気記録媒体や熱転写記録媒体はフィルムの薄膜化が進んでおり、該フィルムに対応した0.5 μm以下のナノスケール粒子を製造するには、分散性等に課題が残されているのが現状である。

また、インクジェット塗層（受容層）顔料の場合、インクの吸収性は良好であるものの、特にフォトグレード用塗層面としての光沢性や解像力には、さらなる微粒子化が課題とされている。

また例えば、近年のカルシウム摂取量が不足がちな食生活から、カルシウム強化した食品（栄養強化剤）が注目されているが、例えば、牛乳、ヨーグルト、清涼飲料などの食品分野には、沈降がなく無味無臭のさらなる微粒子品が望まれている。

【0004】

本発明は、上記従来のリン酸カルシウム化合物の課題であった熱安定性や、粒子の均一性及び分散性に優れたリン酸カルシウム系微粒化合物を提供することを目的とする。

【0005】

【特許文献1】

特開平9-25108号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記実情に鑑み、粒子の均一性及び分散性に優れるとともに、熱安定性に優れたリン酸カルシウム系微粒化合物、これを簡便かつ安価に製造する方法、及び該リン酸カルシウム系微粒化合物を添加してなる樹脂組成物、食品組成物を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、pH 5～10の範囲で合成し、所定時間熟成を行った後、所定温度で加熱処理することにより、粒子が均一で、分散性及び熱安定性に優れたリン酸カルシウム系微粒化合物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、本発明の第一は、下記の式 (a) ~ (d) を満足することを特徴とするリン酸カルシウム系微粒化合物内容とする。

- (a) $30 \leq S_w \leq 300$ (m^2/g)
- (b) $1 \leq T_g \leq 30$ (mg/g)
- (c) $0.005 \leq D_{x50} \leq 0.5$ (μm)
- (d) $1.5 \leq D_{x50}/\sigma_x \leq 15$

但し、

S_w : 窒素吸着法によるBET比表面積 (m^2/g)

T_g : 250～500℃における炭酸カルシウム1g当たりの熱減量 (mg)

／g)

D_x50：透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、算出した大きな粒子側から起算した累計50%のときの平均直径（μm）

σ_x ：標準偏差 {ln(D_x16/D_x50)}

D_x16：透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、算出した大きな粒子径側から起算した累計84%のときの平均直径（μm）

【0009】

本発明の第二は、カルシウム化合物と水溶性リン酸化合物とを、pH5～12の範囲で反応させてリン酸カルシウム化合物を合成し、5～1440分間熟成（エージング）を行った後、さらに95～180℃で加熱処理することを特徴とするリン酸カルシウム系微粒化合物の製造方法を内容とする。

【0010】

本発明の第三は、前記リン酸カルシウム系微粒子が樹脂に添加されてなることを特徴とする樹脂組成物を内容とする。

【0011】

本発明の第四は、前記リン酸カルシウム系微粒子が食品に添加されてなることを特徴とする食品組成物を内容とする。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

(a) 式は、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物の窒素吸着法によるBET比表面積値(S_w)であり、粒子の大きさを指標としたもので、30～300m²/gであることが必要である。BET比表面積(S_w)が30m²/g未満の場合、例えば食品用として清涼飲料に添加した場合、沈降しやすくなる。一方、300m²/gを超えると、粒子の大きさが小さ過ぎるため分散安定性が悪く、本発明の目的である熱安定性に問題を生じたり、清涼飲料等に懸濁させた場合に溶けてしまうなどの問題が生じる。従って、好ましくは40～200m²/g、より好ましくは50～150m²/gである。

【0013】

(b) 式は、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物の熱安定性を数値化したものであり、250～500℃におけるリン酸カルシウム系微粒化合物1g当たりの熱減量(Tg)が、1～30mg/gであることが必要である。熱減量(Tg)が1mg/g未満の場合、粒子の熱安定性は良好となるが、微粒子になると結晶粒子の均一性を損なうため、例えばインクジェット用塗層顔料として使用する場合、画像の鮮明性や光沢性が悪化する等の問題を生じる。一方、30mg/gを超えると、例えば合成樹脂フィルム用プロッキング防止剤に使用した場合、樹脂を劣化促進させ黄変劣化やボイド生成の原因となる。従って、好ましくは2～20mg/g、より好ましくは3～10mg/gである。

熱減量(Tg)は、リガク社製TG-8110型を用い、直径10mmの試料パン(白金製)にリン酸カルシウム系微粒化合物を約100mg採取し、昇温速度15℃/分で250～500℃までの熱減量を測定し、リン酸カルシウム系微粒化合物1g当たりの熱減量率(mg/g)を求めたものである。

【0014】

(c) 式は、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物の透過型電子顕微鏡(TEM)径で算出した平均直径である。具体的には、粒子をTEMで観察撮影した後、座標読み取り装置(デジタイザー)を用い、粒子の長径部分と短径部分の読み取り作業を各粒子(サンプル数100個)について行い、算出した平均粒子直径(D_x50)が、0.005～0.5μmであることが必要である。D_x50が、0.005μm未満の場合、前記したように粒子が小さ過ぎるため、本発明の目的や用途には不適である。一方、0.5μmを超えると、本発明の目的や用途には粒子径が大き過ぎて使用できない。従って、好ましくは0.01～0.3μm、より好ましくは0.03～0.2μmである。

また、粒子の形状は特に限定されるものでなく、球状、六角板状、立方状、針状、棒状、柱状等が挙げられ、用途により使い分けすることができる。

【0015】

(d) 式は、TEM径で算出したD_x50をσ_x(標準偏差)で除した値である。D_x50/σ_xが1.5未満の場合、粒子の均一性が不十分で本発明の目的や用途には不適当である。一方、1.5を超える場合、粒子の均一性の面で問題は

無いが、粒子の形状が（真）球状に限定されることになるため、好ましくは2～10、より好ましくは2.5～7である。

【0016】

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物は、上記（a）～（d）の他に、更に式（e）、（f）を満足することが好ましい。

（e）式は、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物粒子の分散性を実際の分析機器と比較し、写真径とのギャップを数値化したもので、粒度分布測定機器で算出した平均粒子径（ D_{x50} ）を、TEMで算出した平均粒子径（ D_{x50} ）で割った α 値が、1～5であることが好ましい。 α が5を超えると、粒子の分散性が不十分となり本発明の目的や用途に使用できない場合がある。従って、より好ましくは1～4、更に好ましくは1～3である。

【0017】

（f）式は、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物粒子の均一性を実際の分析機器と比較し、写真径とのギャップを数値化したものである。粒度分布測定器で算出した β 値が、0～3であることが好ましい。 β が3を超えると、粒子の均一性が不十分となり本発明の目的や用途に使用できない場合がある。従って、より好ましくは0～2.5、更に好ましくは0～2である。

尚、（e）、（f）の粒度分布は、下記の配合材（I）と（II）を140mlマヨネーズ瓶に秤量し、超音波分散機にて予備分散させたものを試料としてレーザー回折式粒度分布計（島津製作所社製：SALD-2000）により測定を行った。

（I）本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物 2.0g

（II）水 40g

特に、予備分散として用いる超音波分散は、一定条件で行う方が好ましく、本発明では超音波分散機としてUS-300T（日本精機製作所社製）を用い、電流値300μAの下、60秒間の一定条件で予備分散させた。

【0018】

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物の結晶形態は、特に限定されるものではなく、非晶質リン酸カルシウム（略号ACP、化学式 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

2 O)、フッ素アパタイト（略号FAP、化学式Ca₁₀(PO₄)₆F₂）、塩素アパタイト（略号CAP、化学式Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂）、ヒドロキシアパタイト（略号HAP、化学式Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂）、リン酸八カルシウム（略号OCP、化学式Ca₈H₂(PO₄)₆·5H₂O）、リン酸三カルシウム（略号TCP、化学式Ca₃(PO₄)₂）、リン酸水素カルシウム（略号DCP、化学式CaHPO₄）、リン酸水素カルシウム二水和物（略号DCPD、化学式CaHPO₄·2H₂O）等が例示でき、これらは単独で又は2種以上組み合わせてもよい。これらの中でも組成の安定性が高いという観点からヒドロキシアパタイトが好ましい。

【0019】

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物の粒子径を制御するために、例えば、錯体形成物質を用いることも可能である。本発明に使用可能な錯体形成物質としては、クエン酸、リンゴ酸、シュウ酸等のヒドロキシカルボン酸、グルコン酸、酒石酸等のポリヒドロキシカルボン酸、イミノジ酢酸、エチレンジアミン4酢酸、ニトリロトリ酢酸等のアミノポリカルボン酸、ヘキサメタリン酸、トリポリリン酸等のアミノポリカルボン酸、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸アリル等のケトン類、グルタミン酸、アウパラギン酸等のアミノ酸、硫酸、硼酸、リン酸、フッ素酸等の無機酸と、それらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上組み合わせて用いることが可能である。これらの中でも、例えば食品用添加剤用途で用いる場合は、クエン酸、リンゴ酸等のヒドロキシカルボン酸等が、また合成樹脂用添加剤用途で用いる場合は、硫酸、硼酸等の無機酸等が好ましい。

【0020】

また、錯体形成物質の添加量は特に限定されないが、リン酸カルシウム系微粒化合物に対して、通常0.1～1.5重量%である。0.1重量部未満の場合は粒径制御の効果が得られに難く、一方、1.5重量%を超えると、錯体効果が強過ぎるためリン酸カルシウム化（反応）が進み難く、非晶質形態が生じやすい。そのため熱安定性や分散安定性の面等で問題が生じやすい。従って、より好ましくは0.5～1.0重量%、更に好ましくは1～7重量%である。

【0021】

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物の製造方法は特に限定されないが、アルカリ側もしくは酸性側で高温（水熱）熟成を行うと、アルカリ側では粒子の分散性が悪化しやすく、また、酸性側では粒子の均一性や酸溶解による結晶形の安定性に問題を生じやすい。但し、加熱処理温度を1MPa(180°C)以上の高圧ガス領域で行うと、工業的に極めてコスト高となってしまう。従って、前記した問題を鑑み、本発明の課題である粒子の分散性や均一性、結晶安定性を工業化レベルの製造方法で調製するためには、様々な製造ファクターを調整した方が好ましい。

【0022】

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物の好ましい調製条件は下記の通りである。

(反応条件)

- (1) カルシウム化合物濃度 : 1~30(重量%)
- (2) 水溶性リン酸化合物濃度 : 1~30(重量%)
- (3) 反応温度 : 4~50(°C)
- (4) 滴下時間 : 1~600(分)
- (5) 搅拌羽根周速 : 0.5~50(m/s)
- (6) リン酸化時のpH : 5~12
- (7) 熟成(エージング)時間 : 5~1440(分)

(熱処理条件)

- (8) リン酸カルシウム系化合物濃度 : 1~20(重量%)
- (9) 加熱処理温度 : 95~180(°C)
- (10) 加熱処理pH : 5~10
- (11) 加熱処理時間 : 10~2000(分)
- (12) 搅拌羽根周速 : 0.5~50(m/s)

【0023】

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物の好ましい製造方法について、具体的に説明する。

(反応条件)

(1) のカルシウム化合物の濃度及び(2) の水溶性リン酸化合物の濃度は、それぞれ1～30重量%が好ましい。濃度は、濃くなる程、粒子径を小さくする効果があるため、径の大きさを制御するのに有効である。但し、1重量%未満の場合、生産性が低くコスト高になるばかりでなく、粒子が大きくなりやすいため、本発明の微粒用途には適合しにくい。一方、30重量%を越えると、反応後の一次粒子の凝集性が強く、熟成や加熱処理を行っても所望の分散性が得られにくい。従って、より好ましくは3～15重量%、更に好ましくは5～12重量%である。

【0024】

また、(1) のカルシウム化合物の種類としては、不溶性カルシウムを除けば特に限定されるものでなく、水溶性カルシウムもしくは難溶性カルシウムどちらも使用可能である。具体的には、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、乳酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、シュウ酸カルシウム、臭化カルシウム等が例示でき、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

また、(2) のリン酸カルシウム系化合物としては、例えば、リン酸とそれらのアルカリ金属塩及びアンモニウム塩等が挙げられる。

尚、(1) と(2) のモル比は、理論生成量から大きく偏らない程度で反応を行う方が、生産性の面で適当である。

【0025】

(3) の反応温度は、4～50℃が好ましい。反応温度は、温度が低い程、粒子径を小さくする効果があるため、径の大きさを制御するのに有効である。但し、反応温度が4℃未満の場合、物性面では特に問題はないが、コスト的に負荷がかかりやすく、一方、50℃を超えると粒子の均一性や分散性で問題が生じやすく本発明の用途には適合しにくい。従って、より好ましくは10～40℃、更に好ましくは15～35℃である。

【0026】

(4) の滴下時間は、1～600分が好ましい。滴下時間は、粒子の形状制御の

ための重要なファクターの一つである。滴下時間が短時間である程、粒子径を小さく効果があるが、結晶性（熱安定性）が低下しやすい。特に滴下時間が1分未満になると、pH制御や難しく粒子の均一性や再現性に問題が生じやすい。一方、500分を超えると、結晶性は向上しやすいが、粒子径が肥大化し凝集性も生じやすい。従って、より好ましくは3～300分、更に好ましくは5～150分である。

尚、滴下方法は、(1) のカルシウム化合物を(2) の水溶性リン酸化合物に滴下反応させても、その反対でも特に限定するものでないが、後記する(6) のpH範囲でリン酸化反応を行える方法が適当である。

【0027】

(5) の攪拌羽根周速は、粒子径制御の重要なファクターの一つであるため、一定以上の攪拌力で攪拌することが好ましい。一定以上の攪拌力とは、懸濁液系全体が均一に攪拌できる程度の攪拌力で、攪拌の機構としては、パドル、タービン、プロペラ、高速インペラ、ホモミキサー等の攪拌機が使用できる。また、容器に邪魔板を取り付けた方が好ましい。攪拌力は、通常攪拌羽根周速が、0.5～50m/sである。0.5m/s未満の場合、微粒子スラリーを均一に混合攪拌し難く、一方、50m/sを超えると、反応装置を大型化するのに支障をきたしやすいため、より好ましくは1～30m/s、更に好ましくは3～15m/sである。

【0028】

(6) のリン酸化時のpHは、通常5～12が好ましい。pH5未満の酸性領域になると、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物は、溶解により収率が低下してしまうだけでなく所望の結晶構造が得られ難い。一方、pH13を超えると、アルカリが粒子間凝集を引き起こす原因になり所望の分散性が得られ難い。従つて、より好ましくはpH5.5～10、更に好ましくはpH6～9である。

【0029】

(7) の熟成とは、反応後、そのままの状態（エージング）にしておくことであり、熟成時間は5～1440分（24時間）が好ましい。熟成を行うと未反応の残存イオン等が無くなりやすくなるだけでなく、凝集粒子が解れやすい等、加熱

処理前に行っておくことは有効である。熟成時間が5分未満の場合、大した効果が得られにくい。1440分を超えると、時間を費やすだけに効果が低く、コスト高に繋がりやすい。従って、より好ましくは10～720分（12時間）、更に好ましくは20～360分（6時間）である。

【0030】

(加熱処理条件)

加熱処理は、粒子の結晶化度を促進させることが目的である。特に粒子表面は、微粒子になればなるほど表面の結晶格子が乱れやすく不安定なため、溶解して他の粒子と接合して凝集しやすくなる。これを抑制するため、加熱処理が行われる。

【0031】

(8) のリン酸カルシウム系化合物濃度は、通常1～20重量%が好ましい。1重量%未満では、生産性が低くコスト高になりやすく、一方、20重量%を超えると、凝集粒子の分散性が進みにくい。従って、より好ましくは2～15%、更に好ましくは3～10重量%である。

【0032】

(9) の加熱処理温度は95～180℃が好ましい。95℃未満では、表面の結晶性安定性を高めるのに、相当量の時間を費やすなければならず、生産性に問題を生じやすい。一方、180℃(1MPa)を超えると、高圧ガス領域になり、反応タンクの大型化に支障をきたしやすい。従って、より好ましくは100～170℃(0.1～0.8MPa)、更に好ましくは120～150℃(0.2～0.5MPa)である。

【0033】

(10) の加熱処理pHは、粒子の分散性や均一性に大きく影響を及ぼす要因の一つであり、pH5～10が好ましい。pHが5未満の場合、前記したように酸性領域になるため、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物は溶解しやすく、結晶安定性や形状面で問題を生じやすい。一方、pH10を超えると、アルカリが粒子表面と接合しやすく所望の分散性が得られ難い。従って、より好ましくはpH5.5～9.5、更に好ましくはpH6～9である。

【0034】

(11)の加熱処理時間は、熟成温度によっても異なるため一概に規定されないが、通常10～2000分である。10分未満の場合、加熱処理温度を高温にする必要性があるので好ましくなく、一方、2000分を超えると、生産性の面でコスト高になりやすく、却って、加熱処理温度を高温側にする方が好ましい。

【0035】

(12)の加熱処理の攪拌羽根周速は、反応時と異なり、粒子径や形態制御の目的ではなく、均一攪拌が目的であるため、通常0.5～10m/sの範囲であれば十分である。

【0036】

上記方法で化合・熟成及び加熱処理を行った後に、スラリー中に含まれるアルカリ金属イオン等の夾雑イオンをろ過水洗することが望ましい。また、ろ液の電気伝導度は特に限定されないが、通常 $1000\mu S/cm$ 以下が好ましい。より好ましくは $500\mu S/cm$ 以下、更に好ましくは $200\mu S/cm$ 以下である。

水洗方法に関しては特に制限はなく、シックナー、オリバー、ロータリーフィルター、フィルタープレス等を用い、水洗・濃縮を行うことができる。

【0037】

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物は、粒子の分散性や安定性を高めるため、表面処理剤で処理（被覆）することができる。

表面処理量に関しては、式(a)のBET比表面積によって左右されるため、一概に規定されないが、通常0.1～50重量%である。表面処理量が0.1重量%未満の場合、乾燥・粉末化の際、未処理面同士で2次凝集を形成するため分散不良の原因となりやすい。一方、50重量%を超えると、表面処理剤過多による表面処理剤の遊離が起きやすい。

【0038】

使用される表面処理剤は特に限定されないが、通常、水溶性界面活性剤や水溶性安定化剤、表面改質剤を用いることができる。

水溶性界面活性剤としては、例えば、マレイン酸ーオレフィン（炭素数が4～8）共重合体の塩（ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩

等)、マレイン酸-ステレン共重合体の塩(ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等)、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム等の重合物(オリゴマー)、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物等の重縮合物、リグニンスルホン酸ナトリウム等の天然物(誘導体)、ポリアクリル酸の塩(ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等)、アクリル酸-マレイン酸共重合体の塩(ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等)等のカルボン酸系重合物、トリポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等の縮合系無機物、その他、上記以外の一般的なアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ポリグリセリン脂肪酸エステル、(HLBが8以上の)ショ糖脂肪酸エステル等で代表される非イオン性活性剤等が例示できる。

【0039】

また、水溶性安定化剤としては、加工澱粉、CMC、HEC、MC、HPC、ゼラチン、プルラン、アルギン酸、グアーガム、ローカストガム、キサンタンガム、ペクチン、カラギーナン、アラビアガム、ガデイガム等の天然系・半合成水溶性高分子系、ポリビニルアルコール、アクリル酸系ポリマー、エチレンイミン系ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリアミジン、イソプレン系スルホン酸ポリマー等の合成系水溶性高分子等が例示できる。

【0040】

表面改質剤としては、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等のカップリング剤、ナフテン酸に代表される脂環族カルボン酸、アビエチン酸、ピマル酸、パラストリン酸、ネオアビエチン酸に代表される樹脂酸及びこれらの不均化ロジン、水添ロジン、2量体ロジン、3量体ロジンに代表される変成ロジン、アクリル酸、メタクリル酸、シユウ酸、クエン酸等の有機酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸に代表される飽和脂肪酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リシノール酸に代表される不飽和脂肪酸、繊維素化合物、シロキサン化合物等が例示できる。

【0041】

上記表面処理剤は単独で又は2種以上組み合わせて用いられる。これらの表面処理剤のうちで、特にポリアクリル酸の塩（ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等）、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ポリグリセリン脂肪酸エステル、アラビアガム等が本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物の分散安定化及び低粘度化の点で好ましい。表面処理剤の表面処理方法は、特に限定されるものではなく、湿式処理の場合、所定量のリン酸カルシウム系微粒化合物水懸濁に均等に攪拌できる攪拌力又は濃度で、前記した表面処理剤を十分に混合すれば良い。また、さらに機械的な湿式分散処理で粒子の分散性をさらに向上させる調製方法も使用可能である。湿式分散処理機としては、湿式粉碎機、高圧乳化分散機、超音波分散機等が使用することができる。また表面処理後に粉体化する場合は、噴霧乾燥機又は箱形乾燥機を用いて乾粉化することにより、本発明の目的とするリン酸カルシウム系微粒化合物を調製することができる。

乾式処理の場合、前記した表面処理剤の融点以上の温度で、ヘンシェルミキサー、タンブラー・ミキサー、ニーダー等を使用し、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物を調製することが可能である。

【0042】

上記の如くして得られる本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物は、各種樹脂に好適であり、例えば、フィルム等の成形用樹脂、インク吸着層塗装用等の製紙用樹脂等に使用することができる。例えば、フィルム用樹脂に添加した場合、薄膜ベースフィルム樹脂のアンチプロッキング性を發揮し、樹脂との密着性や透明性が優れたフィルム用樹脂が得られる。

成形用樹脂としては、特に限定されるものでないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリル酸アミド、ポリアクリルニトリル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のポリオレフィン系樹脂やポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂や、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、ケイ素樹脂等の熱硬化性樹脂が例示でき、これらは単独で又は2種以上組み合わせて用いられる。これらの中で、特にポリオ

レフィンや飽和ポリエステルのフィルム組成物等が好適である。

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物と成形用樹脂との配合割合は特に限定されず、所望の物性に応じて適宜決定されるが、通常樹脂100重量部に対してリン酸カルシウム0.01～1重量部、好ましくは0.05～0.5重量部である。必要に応じ、安定剤等の各種添加剤を添加してもよい。

【0043】

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物を製紙用樹脂に配合した場合、インクの吸収性、解像度などが従来のリン酸カルシウムと比べ、優れた組成物が得られる。製紙用樹脂は特に限定されないが、水可溶性、分散性、アルコール等の溶剤分散性の樹脂が挙げられる。例えばPVAまたはその変性体（カチオン変性、アニオン変性、シラノール変性）、澱粉又はその変性体（酸化、エーテル化）、ゼラチン又はその変性体、カゼイン又はその変性体、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロース誘導体、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレート-1-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸又はその共重合体、アクリル酸エステル共重合体等を例示することができ、これらは単独で又は2種以上組み合わせて用いられる。

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物と製紙用樹脂との配合割合は特に限定されず、所望の物性に応じて適宜決定されるが、通常樹脂100重量部に対してリン酸カルシウム10～1000重量部、好ましくは50～500重量部である。必要に応じ、安定剤等の各種添加剤を添加してもよい。

【0044】

本発明の樹脂組成物については、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物以外に、粘性、その他の物性を調整するために、コロイド炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、コロイダルシリカ、酸化チタン（ルチル、アナターゼ）、タルク、カオリン、ゼオライト、樹脂バルーン、ガラスバルーン等の無機充填剤、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等の可塑剤、トルエン、キシレン等の石油

系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、セロソルブアセテート等のエーテルエステル等に例示される溶剤、或いはシリコーンオイル、脂肪酸エステル変成シリコーンオイル等、その他、必要に応じて種々の添加剤、着色剤等を1種又は2種以上組み合わせて添加することが可能である。

【0045】

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物を食品用組成物に添加した場合、カルシウム強化剤として機能を發揮し、牛乳、加工乳、乳飲料、果汁、コーヒー、紅茶、クリーム等の液状食品、ワイン、酒等のアルコール飲料、米飯、プリン、ゼリー、ヨーグルト、キャンデー、スナック菓子、パン、麺等の食品に配合され、風味等に優れた食品用組成物とされる。

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物と食品との配合割合は特に限定されず、所望の物性に応じて適宜決定されるが、通常食品100重量部に対してリン酸カルシウム0.01～5重量部、好ましくは0.1～1重量部である。必要に応じ、ポリグリセリン脂肪酸エステル、アラビアガム、加工デンプン、ショ糖脂肪酸エステル、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、アルギン酸プロピレングリコールエステル、水溶性大豆多糖類、縮合リン酸塩、ガデイガム、リン脂質及びアラビノガラクタン等の各種添加剤を1種又は2種以上添加してもよい。

他の組成成分として、その他の乳化剤、有機酸、アミノ酸、着色料、香料、調味料等のその他の成分を配合しても差し支えない。

また、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム等の水難溶性カルシウム塩の分散体や乳酸カルシウム、塩化カルシウム等の水可溶性カルシウム塩及び／又は塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム等の水可溶性マグネシウム塩と併用しても差し支えない。

【0046】

【実施例】

以下、実施例、比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。

【0047】

実施例 1

濃度 10 重量% の塩化カルシウム水溶液（カルシウムイオン溶液）を 200 kg、濃度 10 重量% のリン酸二アンモニウム水溶液（リン酸イオン溶液）を 120 kg、リン酸化及び pH 調整用として 24 重量% 水溶液の安水を用意した。

該塩化カルシウム溶液とリン酸二アンモニウム溶液の液温を共に 20 °C に調整した。次にリン酸二アンモニウム水溶液 120 kg を 5 kg/s の流速で且つ、pH 6.0 ~ 7.0 の値になるよう安水を、リン酸二アンモニウム溶液中に滴下し、攪拌羽根周速 3 m/s でリン酸化反応を行った。滴下開始 24 分後に、リン酸二アンモニウム溶液と安水の滴下を終了した。

滴下終了後、そのままの状態で 300 分間熟成を行った。熟成後の pH は 6.0 であった。

次いで、化合液濃度を 5.0 重量% に調整後、攪拌羽根周速 1 m/s、150 °C (0.5 MPa) で 720 分間加熱処理を行った。

以上のようにして調製されたリン酸カルシウム水懸濁液を膜洗浄機（神鋼パンテック社製、ロートセップ）を用いて水洗したところ、電気伝導度 200 μS/cm で平衡に達したため水洗を終了し、固体分濃度 30 重量% まで濃縮した。該濃縮液に水溶性界面活性剤であるポリアクリル酸ナトリウム（東亜合成社製、T-40）を該濃縮固体に対し 5 重量% 添加し、攪拌後、スプレードライヤーにて噴霧乾燥し、リン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。表 1 に得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

【0048】

実施例 2

濃度 5 重量% の塩化カルシウム水溶液（カルシウムイオン溶液）を 200 kg、濃度 5 重量% のリン酸二アンモニウム水溶液（リン酸イオン溶液）を 120 kg、リン酸化及び pH 調整用として 24 重量% 水溶液の安水を用意した。

該塩化カルシウム溶液に錯体形成物質として硼酸を、該塩化カルシウムの純分に対して 5 重量% に当たる 500 g を添加後、リン酸二アンモニウム溶液と共に液温を 25 °C に調整した。次にリン酸二アンモニウム水溶液 120 kg を 2.5 kg/s の流速で且つ、pH 6.0 ~ 7.0 になるよう安水を、リン酸二アンモニウム

ム溶液中に滴下し、攪拌羽根周速3m/sでリン酸化反応を行った。滴下開始48分後に、リン酸二アンモニウム溶液と安水の滴下を終了した。

滴下終了後、そのままの状態で300分間熟成を行った。熟成後のpHは6.5であった。

次いで、化合液濃度を2.5重量%に調整後、攪拌羽根周速1m/s、120°C(0.2MPa)で1440分間加熱処理を行った。

以上のようにして調製されたリン酸カルシウム水懸濁液を膜洗浄機（神鋼パンテック社製、ロートセップ）を用いて水洗したところ、電気伝導度300μS/cmで平衡に達したため水洗を終了し、固形分濃度30重量%まで濃縮した。該濃縮液に水溶性界面活性剤であるポリアクリル酸ナトリウム（東亜合成社製、T-40）を該濃縮液固形に対し10重量%分添加し、攪拌後、スプレードライヤーにて噴霧乾燥し、リン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。表1に得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

【0049】

実施例3

濃度10重量%の水酸化カルシウム（丸尾カルシウム社製）懸濁液100kg、濃度10重量%のリン酸溶液60kgを用意した。

該水酸化カルシウム溶液とリン酸溶液の液温を共に25°Cに調整した。次に水酸化カルシウム懸濁液60kgをpH7.0~8.0になるようリン酸水溶液中に滴下し、攪拌羽根周速3m/sでリン酸化反応を行った。滴下開始64分後に滴下を終了した。

滴下終了後、そのままの状態で300分間熟成を行った。熟成後のpHは7.0であった。

次いで、化合液濃度を5.0重量%に調整後、攪拌羽根周速1m/s、150°C(0.2MPa)で720分間加熱処理を行った。

以上のようにして調製されたリン酸カルシウム水懸濁液を膜洗浄機（神鋼パンテック社製、ロートセップ）を用いて水洗したところ、電気伝導度200μS/cmで平行に達したため水洗を終了し、固形分濃度30重量%まで濃縮した。該濃縮液に水溶性界面活性剤であるポリアクリル酸ナトリウム（東亜合成社製、T-

40) を該濃縮液固形分に対し5重量%分添加し、攪拌後、スプレードライヤーにて噴霧乾燥し、リン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。表1に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

【0050】

実施例4

濃度5重量%の水酸化カルシウム（丸尾カルシウム社製）懸濁液100kg、濃度5重量%のリン酸溶液60kgを用意した。

該水酸化カルシウム溶液に錯体形成物質としてクエン酸を、該水酸化カルシウムの固形分に対して2重量%に当たる100gを添加後、リン酸溶液と共に液温を10℃に調整した。次に水酸化カルシウム懸濁液60kgをpH7.0～8.0になるようリン酸水溶液中に滴下し、攪拌羽根周速3m/sでリン酸化反応を行った。滴下開始112分後に滴下を終了した。

滴下終了後、そのままの状態で300分間熟成を行った。熟成後のpHは6.3であった。

次いで、化合液濃度を2.0重量%に調整後、攪拌羽根周速1m/s、120℃(0.2MPa)で1440分間加熱処理を行った。

以上のようにして調製されたリン酸カルシウム水懸濁液を膜洗浄機（神鋼パンテック社製、ロートセップ）を用いて水洗したところ、電気伝導度 $500\mu S/cm$ で平衡に達したため水洗を終了し、固形分濃度30重量%まで濃縮した。該濃縮液に水溶性界面活性剤であるポリアクリル酸ナトリウム（東亜合成社製、T-40）を該濃縮液固形分に対し10重量%分添加し、攪拌後、スプレードライヤーにて噴霧乾燥し、リン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。表1に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

【0051】

実施例5

滴下終了後、熟成を行うことなく直ちに加熱処理を行った以外は、実施例1と同様の製造方法でリン酸カルシウム系微粒化合物を調製した。

表1に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

【0052】

実施例 6

ポリアクリル酸ナトリウムを、水溶性安定剤であるアラビアガム（蛋白質含有量：3重量%、五協産業社製）に変更した以外は、実施例1と同様の製造方法でリン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。

表1に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

【0053】

実施例 7

ポリアクリル酸ナトリウムを、水溶性安定剤であるアラビアガム（蛋白質含有量：3重量%、五協産業社製）に変更した以外は、実施例3と同様の製造方法でリン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。

表1に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

【0054】

実施例 8

ポリアクリル酸ナトリウムを、水溶性安定剤であるアラビアガム（蛋白質含有量：3重量%、五協産業社製）に変更した以外は、実施例4と同様の製造方法でリン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。

表1に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

【0055】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
(a) $Sw(m^2/g)$	43	64	58	104
(b) $Tg (mg/g)$	8.4	9.5	20.4	28.6
(c) $D \times 50 (\mu m)$	0.046	0.028	0.035	0.021
(d) $D \times 50 / \sigma_X$	3.1	3.1	2.1	2.6
(e) α (粒子の分散性)	1.3	1.4	4.4	3.3
(f) β (粒子の均一性)	1.9	2.2	1.9	1.9
リン酸カルシウム結晶形態	ハイドロキシアバタイト	ハイドロキシアバタイト	ハイドロキシアバタイト	ハイドロキシアバタイト
粒子形状 (備考)	棒状	棒状	柱状	柱状
Ca濃度(重量%)	10	5	10	5.0
錯体形成物質	-	ホウ酸	-	クエン酸
添加量(重量%)	-	5	-	2
リン濃度(重量%)	10	5	5	5
反応温度(℃)	20	25	25	25
滴下時間(分)	24	48	64	150
攪拌羽根周速(m/s)	3	3	3	3
pH	6.0~7.0	6.0~7.0	7.0~8.0	7.0~8.0
熟成時間(分)	300	300	300	300
リンカル濃度(%)	5.0	2.5	5.0	2.0
加熱処理温度(℃)	150	120	150	120
加熱処理pH	6.0	6.5	7.0	6.3
加熱処理時間(℃)	720	1440	720	1440
搅拌羽根周速(m/s)	1	1	1	1
水洗ろ液電導度(μS/cm)	200	300	200	500
表面処理剤	ポリアクリル酸ナトリウム	ポリアクリル酸ナトリウム	ポリアクリル酸ナトリウム	ポリアクリル酸ナトリウム
表面処理量(重量%)	5	10	5	10

【0056】

【表1】つづき1

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
(a) $S_w (m^2/g)$	44	43	58	104
(b) $T_g (mg/g)$	11.6	8.6	21.6	29.3
(c) $D \times 50 (\mu m)$	0.042	0.046	0.035	0.021
(d) $D \times 50 / \sigma_X$	1.8	3.1	2.1	2.6
(e) α (粒子の分散性)	3.6	1.5	4.2	3.1
(f) β (粒子の均一性)	3.2	2.0	1.9	1.8
リン酸カルシウム結晶形態	ハイドロキシアパタイトと リン酸カルシウムの混合物	ハイドロキシアパタイト	ハイドロキシアパタイト	ハイドロキシアパタイト
粒子形状 (備考)	棒状 (アスペクト比=5)	棒状 (アスペクト比=5)	柱状 (アスペクト比=2)	棒状 (アスペクト比=5)
Ca濃度(重量%)	10	10	10	10
錯体形成物質	-	-	-	-
添加量(重量%)	-	-	-	-
リン濃度(重量%)	10	10	5	5
反応温度(℃)	20	20	25	25
滴下時間(分)	24	24	64	150
搅拌羽根周速(m/s)	3	3	3	3
pH	6.0-7.0	6.0-7.0	7.0-8.0	7.0-8.0
熟成時間(分)	-	300	300	300
リンカル濃度(%)	5.0	5.0	5.0	2.0
加熱処理温度(℃)	150	150	150	120
加熱処理pH	6.0	6.0	7.0	6.3
加熱処理時間(℃)	720	720	720	1440
搅拌羽根周速(m/s)	1	1	1	1
水洗ろ液電導度(μS/cm)	200	200	200	500
表面処理剤	アラビアガム	アラビアガム	アラビアガム	アラビアガム
表面処理量(重量%)	5	5	5	10

【0057】

比較例1

実施例3でリン酸化した化合物を、安水を用いてpH 11.0に調整後、搅拌羽根周速1m/s、150℃(0.5MPa)で720分間熟成を行う以外は、

実施例1と同様の製造方法でリン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。

表2に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

【0058】

比較例2

実施例3でリン酸化した化合液を、希塩酸を用いてpH4.0に調整後、攪拌羽根周速1m/s、150℃(0.5MPa)で720分間熟成を行う以外は、実施例1と同様の製造方法でリン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。

表2に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

【0059】

比較例3

実施例1でリン酸化した化合液を、攪拌羽根周速1m/s、75℃(0.04MPa)で720分間熟成を行う以外は、実施例1と同様の製造方法でリン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。表2に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

【0060】

比較例4

市販のコロイド状ヒドロキシアパタイト（商品名：第三リン酸カルシウム、米山化学製）を用い、固体分濃度30重量%の水懸濁液を調製した。該懸濁液に水溶性界面活性剤であるポリアクリル酸ナトリウム（東亜合成社製、T-40）を該濃縮液固体分に対し5重量%添加し、攪拌後、スプレードライヤーにて噴霧乾燥し、リン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。表2に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

【0061】

比較例5

特開平9-25108号公報の実施例8に記載の如く、濃度8重量%の炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製）懸濁液と、濃度5重量%のリン酸溶液を用意した。

該炭酸カルシウム懸濁液とリン酸溶液の液温を共に27℃に調整した。次にリン酸溶液を、Ca/P=1.67の割合で、pH6.5~7.0の範囲を保持し

ながら炭酸カルシウム懸濁液に滴下し、攪拌羽根周速6.0m/sでリン酸化反応を行った。滴下開始150分後に滴下を終了した。滴下終了後、化合液濃度を1.7重量%に調整後、1440分熟成した。

以上のようにして調製されたリン酸カルシウム水懸濁液を遠心脱水機を用いて固体分濃度8重量%に濃縮した。該懸濁液に水溶性界面活性剤であるポリアクリル酸ナトリウム（東亜合成社製、T-40）を該濃縮液固体分に対し5重量%添加し、攪拌後、スプレードライヤーにて噴霧乾燥し、リン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。表2に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

【0062】

比較例6

ポリアクリル酸ナトリウムを、水溶性安定剤であるアラビアガム（蛋白質含有量：3重量%、五協産業社製）に変更した以外は、比較例1と同様の製造方法でリン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。

表2に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

【0063】

比較例7

ポリアクリル酸ナトリウムを、水溶性安定剤であるアラビアガム（蛋白質含有量：3重量%、五協産業社製）に変更した以外は、比較例2と同様の製造方法でリン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。

表2に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

【0064】

比較例8

ポリアクリル酸ナトリウムを、水溶性安定剤であるアラビアガム（蛋白質含有量：3重量%、五協産業社製）に変更した以外は、比較例3と同様の製造方法でリン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。

表2に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

【0065】

比較例9

ポリアクリル酸ナトリウムを、水溶性安定剤であるアラビアガム（蛋白質含有

量：3重量%、五協産業社製)に変更した以外は、比較例4と同様の製造方法でリン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。

表2に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

【0066】

比較例10

特開昭55-84327の実施例2に記載の如く、下記の表に示す原料順に高剪断力ミキサー(特殊機化工業社製、TKホモミキサー)にて混合・合成した。混合物のpHは7.2であった。

原料	添加量(g)	温度(℃)	攪拌時間(分)
水	773.2		
水酸化カルシウム	3.7	27	5
リン酸二カリウム	11.2	30	5
水酸化マグネシウム	1.9	29	5
クエン酸無水物	10.0	29	10

【0067】

次に、攪拌羽根周速1m/s、120℃(0.2MPa)で15分間熟成を行った。以上のようにして調製されたリン酸カルシウム水懸濁液を膜洗浄機(神鋼パンテック社製、ロートセッピ)を用いて水洗したところ、電気伝導度8000μS/cmで平衡に達したため水洗を終了し、固形分濃度30重量%まで濃縮した。水洗後、該濃縮液に水溶性安定剤であるアラビアガムを化合物固形分に対し10重量%添加し、攪拌後、スプレードライヤーにて噴霧乾燥し、リン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。表2に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

【0068】

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
(a) $Sw(m^2/g)$	35	26	53	38	180
(b) $T_g(mg/g)$	7.5	32	34	25	95
(c) $D \times 50(\mu m)$	0.056	0.136	0.038	0.08	1.7
(d) $D \times 50/\sigma_X$	1.4	1.1	1.1	0.4	5.7
(e) α (粒子の分散性)	6.4	5.6	6.4	61	1.3
(f) β (粒子の均一性)	3.3	3.8	3.2	14.8	0.7
リソ酸カリジウム結晶形態	ハイドロキシアパタイト	ハイドロキシアパタイト	ハイドロキシアパタイト	ハイドロキシアパタイト	ハイドロキシアパタイト
粒子形状 (備考)	板状	棒状	棒状 (アスペク比=5)	塊状	花弁状
Ca濃度(重量%)	10	10	10	10	8.0
錯体形成物質	-	-	-	-	-
添加量(重量%)	-	-	-	-	-
リソ濃度(重量%)	5	5	5	5	5.0
反応温度(°C)	25	25	25	25	27
滴下時間(分)	64	64	64	64	150
攪拌速度(m/s)	3	3	3	3	6.0
pH	7.0~8.0	7.0~8.0	7.0~8.0	7.0~8.0	6.5~7
熟成時間(分)	300	300	300	300	300
リソカル濃度(%)	5.0	5.0	5.0	5.0	1.7
加熱処理温度(°C)	150	150	150	150	27
加熱処理pH	7.0	7.0	7.0	7.0	7.5~8
加熱処理時間(°C)	720	720	720	720	1440
搅拌羽根周速(m/s)	1	1	1	1	6.0
水洗ろ液導度(μS/cm)	200	200	200	200	200
表面処理剤	ポリアクリル酸ナトリウム	ポリアクリル酸ナトリウム	ポリアクリル酸ナトリウム	ポリアクリル酸ナトリウム	ポリアクリル酸ナトリウム
表面處理量(重量%)	5	5	5	5	5

【0069】

【表2】つづき1

	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
(a) $S_w (m^2/g)$	35	26	53	38	95
(b) $T_g (mg/g)$	7.8	36	35	28	72
(c) $D \times 50 (\mu m)$	0.056	0.136	0.038	0.08	0.023
(d) $D \times 50 / \sigma_X$	1.4	1.1	1.1	0.4	3.8
(e) α (粒子の分散性)	6.4	5.6	6.4	61	1.80
(f) β (粒子の均一性)	3.3	3.8	3.2	14.8	3.1
リソ酸カルシウム結晶形態	ハイドロキシアパタイト	ハイドロキシアパタイト	ハイドロキシアパタイト	ハイドロキシアパタイト	リソ酸カルシウム水和物と ケイン酸カルシウムの複合物
粒子形状 (備考)	板状	柱状や鱗片状が混在	棒状 (アスペクト比=5)	塊状	棒状 (アスペクト比=7)
Ca濃度(重量%)	10	10	10	10	-
錯体形成物質	-	-	-	-	-
添加量(重量%)	-	-	-	-	-
リソ濃度(重量%)	5	5	5	5	5
反応温度(℃)	25	25	25	25	25
滴下時間(分)	64	64	64	64	64
搅拌羽根周速(m/s)	3	3	3	3	3
pH	7.0-8.0	7.0-8.0	7.0-8.0	7.0-8.0	7.0-8.0
熟成時間(分)	300	300	300	300	300
リソカル濃度(%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
加熱処理温度(℃)	150	150	150	150	150
加熱処理pH	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
加熱処理時間(℃)	720	720	720	720	720
搅拌羽根周速(m/s)	1	1	1	1	1
水洗ろ液電導度(μS/cm)	200	200	200	200	200
表面処理剤	アラビアガム	アラビアガム	アラビアガム	アラビアガム	アラビアガム
表面処理量(重量%)	5	5	5	5	10

【0070】

実施例9～13、比較例11～15

前記実施例1～5、比較例1～5で調製した粉体を用い、下記の方法により、フィルム用樹脂組成物を調製した。得られたフィルム用樹脂組成物の評価を表3に示す。

【0071】

<フィルムの調製>

ジメチルテレフタレートとエチレングリコールとを、エステル交換触媒として酢酸マグネシウムを、重合触媒としてトリメリット酸チタンを、安定剤として亜リン酸を、更にプロッキング防止剤として実施例1～5、比較例1～5の粉体を添加して常法により重合し、ポリエチレンテレフタレート（P E T）樹脂を得た。

該樹脂を170℃で3時間乾燥した後、押出し機に供給し、溶融温度280～300℃にて溶融し、目開き11μmの鋼線フィルターで高精度濾過した後、マルチマニホールド型共押出しダイを用いて未延伸フィルムを得た。

得られた未延伸フィルムを予熱し、更に低速・高速のロール間でフィルム温度100℃にて縦方向3.3倍、横方向4.2倍に延伸し、最終的に厚さ5μmの2軸延伸フィルムを得た。

得られたフィルムについて下記の方法で各種特性を測定し、評価した。

【0072】

<コロナ処理ブロッキング剥離力>

ロール状フィルムの長手方向に10cm、幅方向に20cmの長方形にサンプリングし、気温25℃、湿度50%の環境下でコロナ処理を施す。処理は春日電機製CG-102型の高周波電源を用いて以下の条件にて処理した。

電流：4.5A

電極間距離：1.0mm

処理時間：1.2m/分のスピードで電極間を通過

処理したフィルムを直ちに100kg/cm²の圧力にて60℃×80%の環境下で17時間熟成（エージング）させた後、テンションにて幅10cm当たりの剥離力を求めた。

【0073】

<フィルム表面の粗大突起数>

フィルム表面にアルミニウムを $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 厚みに蒸着した後、光学顕微鏡（ニコン社製、POTIPHOT）を用いて、微分干渉法により倍率400倍にて観察し、長手方向 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、幅方向 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の大きさの突起をカウントし、 1 mm^2 当たり個数に換算し、下記の基準で判定した。

◎：0～3個

○：4～7個

△：8～11個

×：12個以上

【0074】

<磁気テープの製造及び特性評価>

二軸配向積層フィルム表面に、真空蒸着法により、コバルト100%の強磁性薄膜を $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の厚みになるように2層（各層厚約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ）形成し、その表面にダイアモンドライクカーボン（DLC）膜、更に含フッ素カルボン酸系潤滑層を順次設け、更にフィルム裏面に公知方法でバックコート層を設ける。その後、8mm幅にスリットし、以下の市販の機器を用いてテープ特性を測定した。

使用機器：8mmビデオテープレコーダー（ソニー社製、EDV-6000）

【0075】

1) C/N測定（シバソク社製、ノイズメーター）

記録波長 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ （周波数7.4MHz）の信号を記録し、その再生信号の6.4MHzと7.4MHzの値の比をそのテープのC/Nとし、市販8mmビデオ用蒸着テープのC/Nを0dBとし、下記の基準で判定する。

◎：市販8mmテープ対比+6dB以上

○：市販8mmテープ対比+3dB以上+6dB未満

△：市販8mmテープ対比+1dB以上+3dB未満

×：市販8mmテープ対比+1dB未満

【0076】

2) ドロップアウト（シバソク社製、ドロップアウトカウンター）

3 μ sec / 10 dB以上のドロップアウトを10分間測定し、1分当たりの個数に換算した。

○：ドロップアウト 10 個／分未満

△：ドロップアウト 10 ~ 15 個／分

×：ドロップアウト 16 個／分以上

【0077】

3) 走行耐久性

前記した蒸着テープに4.2 MHzの映像信号を記録し、25°C 50% RH条件下でテープ走行速度41m／分、巻き戻し速度41分／分の走行を1回とし、合計200回繰り返した後の出力変動を調べる。この出力変動から次の基準で判定する。

○：200回繰り返し後の出力変動が0dB~-0.3dB

○：200回繰り返し後の出力変動が0dB~-0.6dB

△：200回繰り返し後の出力変動が0dB~-0.9dB

×：200回繰り返し後の出力変動が-1dB以下

【0078】

表3の結果から明らかなように、本発明のリン酸カルシウム微粒化合物を添加してなるフィルム用樹脂組成物は、耐コロナ処理ブロッキングが良好で、蒸着金属膜型記録媒体として用いられた場合にも走行耐久性、電磁変換特性に優れ、ドロップアウトの極めて少ない良好な結果が得られた。

【0079】

【表3】

	対応粒子	コロナ処理ブロッキンク剥離力 (g/10cm)	粗大突起数	C/N測定	ドロップアウト	走行耐久性
実施例9	実施例1	8	○	○	○	○ ○ △ ○ ○
実施例10	実施例2	9	○ ○	○	○	×
実施例11	実施例3	11	△	△	△	△
実施例12	実施例4	13	○	○	○	×
実施例13	実施例5	11	○	△	△	×
比較例11	比較例1	23	×	×	×	×
比較例12	比較例2	21	×	×	△	×
比較例13	比較例3	20	×	×	×	×
比較例14	比較例4	破断	×	△	×	×
比較例15	比較例5	15	△	△	×	×

【0080】

実施例14～18、比較例16～20

実施例1～5、比較例1～5で調整した粉体を下記組成に基づき製紙用（インク吸収層塗層用）樹脂組成物を調製した。表4に記録特性評価の結果を示す。

【0081】

(原料及び処方)

各試料（実施例1～5、比較例1～5の各粉体）	100重量部
ポリビニルアルコール	45重量部
アンモニウムクロライド	5重量部
水	300重量部

一方、基体として坪量70/m²の上質紙を使用し、この基体上に上記の塗工用組成物を乾燥塗工量15g/m²の割合でブレードコーティング法により塗層し、常法により乾燥させて記録用紙を得た。

【0082】

<記録特性評価>

1) ドット形状係数

市販のインジェットプリンタ（EPSON社製PM-930C）を用い、ブラックインクからなる単色ドットを印字し、インクの滲みの評価として、画像解析装置（ルーゼックス5000、ニレコ社製）にて、ドット周囲長及びドット面積を測定し、形状係数SF2を計算した。形状係数SF2は、真円に近いものほど100に近くなる指標である。

【0083】

2) インク吸收性及び画像の鮮明性評価】

重色ベタ印字部分の境界部分のインクの滲み具合を、目視判定した。吸收性の良いものから順に◎、○、△、×、と4段階ランク分けした。

【0084】

3) 画像濃度の評価

ブラックインクでベタ印字した部分を、反射濃度計（マクベスRD918）を用いて測定した。数値が高いほど画像濃度が高く良好であるが、1.40以上あれば良好とした。

【0085】

4) 塗層強度の評価

黒布でインク受層表面を擦り、黒布に付着した塗層量を目視評価した。

◎：付着しない。

○：ごく僅かに付着する。

△：僅かに付着する。

×：付着が目立つ。

【0086】

5) 光沢感

光沢感は、印字部に対して20°の横角度から目視判定した。

○：銀塩方式のカラー写真と同じレベルの光沢感がある。

○：カラー写真より劣るが、高い光沢感がある。

△：塗工紙印刷並みの光沢感がある。

×：一般PPC並みの光沢感がある。

【0087】

6) 総合評価

艶消し塗料としての適性を、総合判定として以下の4ランクで評価した。

A：記録用紙として好ましい。

B：記録用紙として比較的好ましい。

C：記録用紙としてどちらかと言えば好ましくない。

D：記録用紙として好ましくない。

【0088】

表4の結果から明らかなように、本発明のリン酸カルシウム微粒化合物を添加してなる製紙用樹脂組成物は、印字速度が高速である最新のインクジェットプリンタを使用しても、インクの吸収性が良好で、印字された画像濃度、塗層強度、光沢感ともに好ましい結果が得られた。

【0089】

【表4】

	対応粒子	ドット 形状係数	インクの吸収性 及び鮮明性	画像濃度	塗層強度	光沢感	総合評価
実施例14	実施例1	110	○	1.55	○	○	A
実施例15	実施例2	105	○	1.68	○	○	A
実施例16	実施例3	120	○	1.46	○	○	B
実施例17	実施例4	115	○	1.49	○	○	B
実施例18	実施例5	130	○	1.41	○	△	B
比較例16	比較例1	170	△	1.28	△	△	C
比較例17	比較例2	180	△	1.26	△	△	C
比較例18	比較例3	165	△	1.24	×	×	D
比較例19	比較例4	280	×	1.19	×	×	D
比較例20	比較例5	120	△	1.31	△	△	C

【0090】

実施例19～23、比較例21～25

下記組成に基づき、前記実施例1～5、比較例1～5で調製した粉体を受層材料として分散し、昇華型熱転写フィルム用樹脂組成物を調製した。得られた樹脂組成物を乾燥膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ となるようにポリエステルフィルム上に塗布、乾燥し、得られた昇華型熱転写フィルム用樹脂組成物の評価を表5に示す。

【0091】

(受層用フィルムの調製)

各試料（実施例1～5、比較例1～5の各粉体）	5重量部
ポリエステル	5重量部
酢酸エチル	10重量部
トルエン	10重量部

【0092】

1) フィルム製造時の状況

ブロッキングを起こさず安定的に成膜ができたかどうかを目視で判断した。

【0093】

2) 画像濃度（印字むら）評価

A6サイズにカットした熱転写受層シートに対し、市販の昇華転写インクリボン（キャラベルデータシステム社製プリンタ用プリントセットP-P S 100付属）及び市販のプリンタ（ボン電気社製熱転写型ラベルプリンタB L P-323）を用い、印字スピード 100 mm/s 、ヘッド印圧 18 V で印字した。この画像濃度を目視評価した。

◎：濃度むらや印字のかすれ、飛びがなく、極めて鮮明な画像が得られた。

○：ごく僅かに濃度むらや印字のかすれ、飛びがあるが、鮮明な画像が得られた。

△：僅かに濃度むらや印字のかすれ、飛びがあるが、良好な画像が得られた。

×：濃度むらや印字のかすれ、飛びがあり、鮮明な画像が得られなかつた。

【0094】

3) シワの評価

上記2)で評価したシートを用い、シワの発生を目視評価した。

◎：シワの発生が全くなかった。

○：ごく僅かにシワの発生がみられた。

△：僅かにシワの発生がみられた。

×：シワの発生がはっきりみられた。

【0095】

【表5】

	対応粒子	フィルム製造時の状況	画像濃度 (印字むら)	シワの発生
実施例19	実施例1	安定	○	◎
実施例20	実施例2	安定	○	◎
実施例21	実施例3	安定	△	△
実施例22	実施例4	安定	○	○
実施例23	実施例5	安定	△	○
比較例21	比較例1	破断多発	×	△
比較例22	比較例2	破断多発	×	×
比較例23	比較例3	破断多発	×	△
比較例24	比較例4	破断多発・成膜不能	-	-
比較例25	比較例5	安定	△	×

【0096】

実施例24～26、比較例26～30

実施例6～8、比較例6～10で調製した粉体を用い下記の方法で、食品添加剤試験及び食品組成物試験を行った。表6に結果を示す。

【0097】

<食品用添加剤試験>

1) 沈殿評価

ミネラル含有量が0.5重量%になるように水希釈した後、該希釈溶液を100mlのメスシリンダーにとり、10℃で静置し、各種ミネラルの沈殿に生じる透明部分とミネラルの分散部分の着色部分の界面の高さの経時変化、沈降物量の経時変化を目視判断し、各水分散液の水中における安定性を調べた。メスシリンダーに刻まれたml単位の表示を読みとり、判定した。

【0098】

(界面高さ)

- ◎：界面が95ml以上である。
- ：界面が90ml以上95ml未満である。
- △：界面が80ml以上90ml未満である。
- ×：界面が80ml未満である。

(沈殿物の量)

- ◎：ほとんど確認できない。
- ：僅かに沈殿物が確認できる。
- △：1mm未満程度の沈殿がある。
- ×：1mm以上の沈殿がある。

【0099】

2) カルシウム強化牛乳の特性評価

カルシウム合計量が25gになるように量りとり、60℃で溶解させたバター400g中に分散させ、これを脱脂粉乳中に添加攪拌し、次いで殺菌を行いカルシウム強化牛乳10Lを得た。該カルシウム強化牛乳を100mlのメスシリンダー数本にとり、5℃で保存し、定期的にメスシリンダー中の牛乳を静かに廃し、メスシリンダー底部に残存している沈降物の量の経時変化を目視観察した。また、該カルシウム強化牛乳について老若男女50名の健常者をパネラーとして選定し、各々風味に関する判定の平均値を調べた。

【0100】

(沈殿物の量)

- ◎：ほとんど確認できない。
- ：僅かに沈殿物が確認できる。

△：少し沈殿物が確認できる。

×：かなり大量の沈殿物が確認できる。

(風味)

5：風味が良好である。

4：風味に関し、特に気にならない。

3：風味に関し、不快ではないが気になる。

2：風味に関し、やや不快感がある。

1：風味に関し、不快感がある。

【0101】

表6の結果から明らかなように、本発明のリン酸カルシウム微粒化合物を添加してなる食品組成物は、沈殿の問題が少なく実際の試飲試験において良好な風味である結果が得られた。

【0102】

【表6】

対応粒子	沈殿評価			カルシウム強化牛乳評価		
	実施例6	実施例7	実施例8	沈殿物の量	沈殿物の量	風味
実施例24	○	○	○	◎	◎	4.2
実施例25	○	○	○	○	○	4.4
実施例26	○	○	○	○	○	4.1
比較例26	△	△	△	×	×	3.8
比較例27	△	×	×	×	×	3.3
比較例28	×	×	×	×	×	2.6
比較例29	×	×	×	×	×	3.9
比較例30	○	○	○	○	○	1.4

【0103】

【発明の効果】

叙上のとおり、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物は、粒子が均一で、分散性が良く、且つ熱安定性に優れており、例えば、フィルム用樹脂に添加した場合には耐ブロッキング性に優れた樹脂組成物を、また製紙用樹脂に添加した場合は印刷適性に優れた樹脂組成物を、更に、食品に添加した場合は、沈降しにくく

、風味の良好なカルシウム強化牛乳等の食品組成物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 粒子の均一性及び分散性に優れるとともに、熱安定性に優れたリン酸カルシウム系微粒化合物を提供する。

【解決手段】 (a) $30 \leq S_w \leq 300$ (BET比表面積 m^2/g)、
(b) $1 \leq T_g \leq 30$ ($250 \sim 500^\circ C$ における炭酸カルシウム1g当たりの
熱減量 mg/g)、(c) $0.005 \leq D_{x50} \leq 0.5$ (TEMで観察し、
算出した大きな粒子側から起算した累計50%の平均直径 (μm))、(d) $1.$
 $5 \leq D_{x50}/\sigma_x \leq 1.5$ (標準偏差 $\{ln(D_{x16}/D_{x50})\}$) を満足
することを特徴とするリン酸カルシウム系微粒化合物。

【選択図】 なし

特願 2002-352137

出願人履歴情報

識別番号

[390008442]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県明石市魚住町西岡1455番地

氏 名

丸尾カルシウム株式会社